第９講　高分子化合物(1)

1

次の(a)，(b)について，問１～問８に答えよ。

(a)　化学物質による遺伝子の突然変異誘発について考えよう。

1953年，ワトソンとクリックはDNAの二重らせん構造モデルを示した。本モデルでは，図１に示すプリン塩基とピリミジン塩基が，水素結合を介して塩基対を形成している。プリン塩基の［ア］位とピリミジン塩基の［イ］位で直接形成される水素結合と，プリン塩基の［ウ］位とピリミジン塩基の［エ］位の置換基間で形成される水素結合は，２組の塩基対のどちらにも存在する。

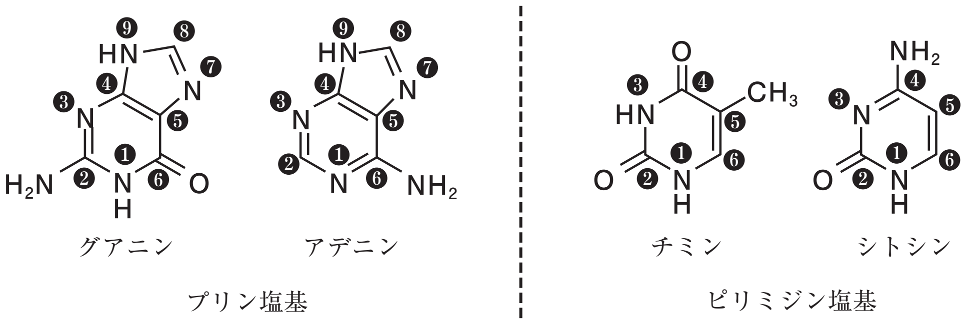
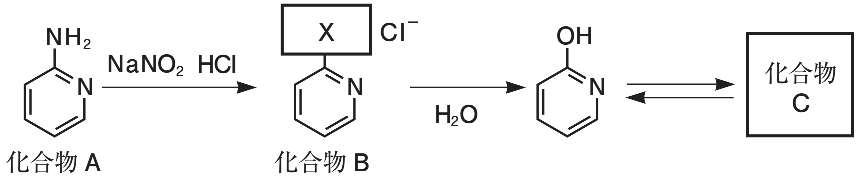


図１
（図中の白抜きの数字は炭素原子もしくは窒素原子につけた番号で，１位，２位などと呼ぶ）

問１　［ア］～［エ］に適切な数字を記入せよ。

亜硝酸ナトリウム($NaNO_2$)は，肉の発色や細菌繁殖の防止のための食品添加物として用いられている。しかしながら，これを大量に摂取すると核酸塩基の脱アミノ化反応などが引き起こされ，毒性や発がん性を示すことが知られている。例えば式(1)の化合物Aは，塩酸中で亜硝酸ナトリウムと反応し，化合物Bとなる。この化合物を加水分解すると，最終的にアミド結合を有する化合物Cとなる。



(1)

この脱アミノ化反応がDNA中のシトシンで起こった場合，生成物の塩基部位は速やかに生体内のある修復酵素により除去される。一方，シトシンの５位にメチル基（$-CH_3$）が導入された5-メチルシトシンで同様の脱アミノ化反応が起こった場合，この修復酵素では除去の対象とならず，異なる遺伝情報をもたらす塩基配列となる。これは，突然変異誘発の原因となり得る。

問２　式(1)の［　X　］に入る原子または原子団を化学式で答えよ。

問３　化合物**C**の構造式を記せ。

問４　下線部の反応で生成した化合物の名称を記せ。

タバコの煙に含まれるベンゾ[*a*]ピレンは，生体内で酵素反応により酸化物となり，DNA中のグアニンと結合する。このような化学物質の核酸塩基への結合はDNAの化学修飾と呼ばれ，突然変異誘発の原因となり得る。

問５　以下の(i)，(ii)に答えよ。

(i)　ある細胞のDNAでは，全塩基数に対するアデニンの数の比率が10%であった。このDNAのヌクレオチド単位の式量の平均値を有効数字３けたで答えよ。
なお，DNA中には４種類の核酸塩基のみ存在し，各核酸塩基を含むヌクレオチド単位の式量は，アデニン：310，グアニン：330，シトシン：290，チミン：300とする。

(ii)　あるタバコ１本を燃焼させたときの煙に含まれるベンゾ[*a*]ピレン（分子量252）の総量は1.134×10^{-7}gであった。ベンゾ[*a*]ピレンの酸化物が(i)の細胞のDNA中に存在する全てのグアニンと結合すると仮定したとき，このタバコ１本で細胞何個分のDNAを化学修飾できるか，有効数字３けたで答えよ。導出過程も記せ。
なお，1molのベンゾ[*a*]ピレンは1molの酸化物となり，グアニン1molと結合するものとし，また，(i)の細胞１個に含まれるDNAの重量は3.40×10^{-12}gとする。

(b)　分子模型を使って環状有機化合物の構造を考えよう。

メタン CH_4 は，炭素原子を中心とした正四面体構造をとっており，その４つの水素原子は各頂点に配置されている。シクロヘキサン C_6H_{12} においても，各炭素原子は直接結合する水素原子と隣接する炭素原子から構成される正四面体構造の中心に位置する。そのため，炭素が形成する環は上方からは正六角形に見えるが，側方から見ると図２のⓅ，Ⓠのような「いす形」と呼ばれる構造をとっていることが分子模型を用いると容易に理解できる。シクロヘキサン環をほぼ平面に見立てたとき，各炭素原子には，その平面に対して垂直な方向とほぼ平行な方向に１つずつ水素原子が結合している。図２のⓅ，Ⓠは，原子間の結合を切断することなく相互変換可能であり，両者は平衡状態にある。Ⓟの C^1 を下に押し下げ，C^4 を上に持ち上げると，炭素―炭素間の結合が回転し，水素原子の配置が変わりⓆへと変換される。

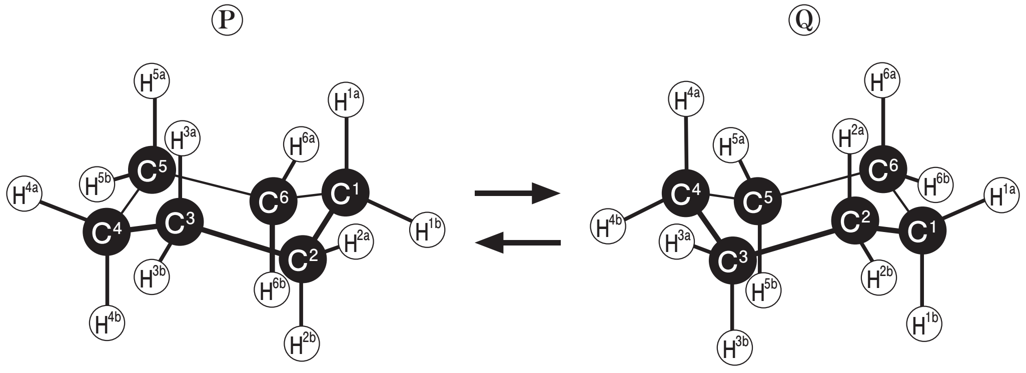


図２　シクロヘキサンの相互変換可能な２種類のいす形環状構造
（炭素－炭素間結合のうち，手前に位置するものを太線で表す）

問６　シクロヘキサンの水素原子 H^{2a}，H^{4b}，H^{6a} をすべてメチル基（$-CH_3$）へと置換する。このとき，各置換基間の反発（立体反発）が小さくなるのは，２種の環状構造Ⓟ，Ⓠのどちらか，記号で答えよ。

次に，シクロヘキサンとよく似たいす形環状構造をとる六炭糖（ヘキソース）の立体構造について考えよう。

問７　図３に記すハース投影式は糖の構造表記法の１つであり，ヘキソースの各炭素原子に結合する水素原子や置換基を上下に記すことで，それらの位置関係を表している。α-ガラクトースがとる２種類のいす形環状構造のうち，立体反発が小さい構造における炭素原子 C^1，C^2 および C^5 の各置換基は，六員環をほぼ平面に見立てたとき，その平面に対していずれの方向に位置するか。最も適切なものを，次の選択肢あ～くから選び，記号で答えよ。

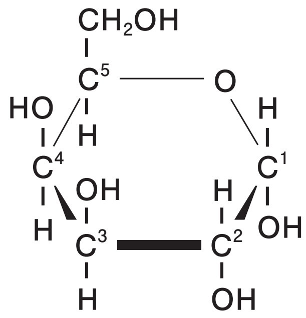


図３　α-ガラクトースのハース投影式

選択肢	C^1 の OH	C^2 の OH	C^5 の CH_2OH
あ	垂直	垂直	垂直
い	垂直	垂直	ほぼ平行
う	垂直	ほぼ平行	垂直
え	垂直	ほぼ平行	ほぼ平行
お	ほぼ平行	垂直	垂直
か	ほぼ平行	垂直	ほぼ平行
き	ほぼ平行	ほぼ平行	垂直
く	ほぼ平行	ほぼ平行	ほぼ平行

問８　次の文章を読み，以下の(ⅰ)，(ⅱ)に答えよ。

水溶液中において，ガラクトースおよびグルコースは，いずれも C^1 の置換基の向きが異なる α 形および β 形として存在する。α-グルコースがとる２種類のいす形環状構造のうち，立体反発が小さい構造では，六員環をほぼ平面に見立てたとき，その平面に対して垂直に位置する置換基の数は［オ］であり，ほぼ平行に位置する置換基の数は［カ］である。β-グルコースの立体反発が小さいいす形環状構造では，六員環に対して垂直に位置する置換基の数は［キ］であり，ほぼ平行に位置する置換基の数は［ク］である。

(ⅰ)　［オ］～［ク］に適切な数字を記入せよ。

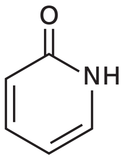
(ⅱ)　α-ガラクトース，β-ガラクトース，α-グルコース，β-グルコースのうち，立体反発が最も小さいいす形環状構造をとる糖の名称を答えよ。

第９講　解答

問１　ア　1　　イ　3　　ウ　6　　エ　4

問２　N_2^+

問３



問４　チミン

問５　(i)　309

(ii)　ベンゾ[a]ピレンは

$$\frac{1.134\times10^{-7}}{252}=4.500\times10^{-10}\ \text{mol 存在し,}$$

DNA 1 個あたり，グアニンは

$$\frac{3.40\times10^{-12}}{309}\times\frac{40}{100}=4.401\times10^{-15}\ \text{mol ある。}$$

以上より，

$$\frac{4.500\times10^{-10}}{4.401\times10^{-15}}=1.022\times10^{5}\qquad \boxed{1.02\times10^{5}\ \text{個}}$$

問６　Ⓟ

問７　え

問８　(i)　オ　1　　カ　4　　キ　0　　ク　5

(ii)　β-グルコース